

doi:10.6053/j.issn.1001-1412.2017.01.002

瓮安震旦系磷块岩中的生物成矿作用

密文天^{1,2}

(1. 内蒙古工业大学矿业学院, 呼和浩特 010051;

2. 兰州大学甘肃省西部矿产资源重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 生物的聚磷作用是磷块岩形成不可忽视的因素, 海相磷块岩的大规模形成与生物成矿作用之间的关系十分密切。黔中地区震旦系有较厚的含磷岩层, 震旦纪生物群的复苏和繁盛可能对同期磷块岩的沉积有促进作用。文章以震旦系瓮安富磷地层中抽提的有机组分为主要研究载体, 采用生物标志物等技术从分子水平对其进行测试。结果表明: 正构烷烃等多种分子化石的存在, 暗示其生物母质源于菌藻类; 正构烷烃 $\delta(^{13}\text{C})$ 值变化曲线反映了南沱冰期后海洋中低等水生生物的种类相对单一。

关键词: 白云质磷块岩; 陡山沱组; 有机地球化学; 生物成矿作用; 贵州省

中图分类号: P611.22; P619.213 **文献标识码:** A

0 引言

磷块岩的成因研究工作, 随着方法和理论的创新而不断深入。在研究早期, 海洋生物的骨架堆积被认为是海相磷块岩的成因。20世纪初, Kazakov的“上升洋流说”对海相磷块岩成因的解释具有推动作用。含有 P_2O_5 的深部海水上升到滨浅海后, 由于溶解度的剧变使磷质以无机沉淀的形式沉积^[1]。此后, 古地理条件、生物作用、古气候乃至大洋缺氧事件等要素逐渐出现在成磷理论中^[2], 如 Cook等^[3]认为 PC/C 界线的成磷作用发生前有过一次缺氧事件。

磷块岩作为一种微生物岩, 从生物有机成矿角度出发, 应用有机地球化学方法对其研究是一种重要途径^[4-13]。生物成磷作用包括: ①直接成磷作用, 即生命体在生命活动中通过诸如光合作用、新陈代谢及吸收吸附作用对散态磷的浓集及矿化^[14-16]; ②间接成磷作用, 即生物或有机质通过降解、腐解及热

解改变环境介质条件, 使磷酸盐沉淀富集^[17-22]。生物成磷作用可分为3个阶段: 一是生物有机质富集和吸收作用。如活体藻类细胞对磷元素的吸附作用(包括细胞表面的活性基团化学作用——羧基能导致磷酸钙在表面结晶)及藻体多糖的物理黏结作用^[8]、藻类在生命活动中吸收磷元素形成其细胞组分。二是运移作用^[23]。例如, 陈永权等^[24]认为华南黑色岩系磷块岩的形成与含铁胶体有关, 它能吸附运移海洋沉积物中的磷质。三是生物有机质成矿作用^[25]。如藻类的生命活动导致介质内离子平衡系统改变, 或外来离子的加入使得 pH、Eh 值变化导致磷酸盐类沉淀形成矿床。

目前, 对贵州瓮安磷块岩的生物事件与成磷事件耦合关系的基础研究已积累较多资料^[26]。贵州瓮安陡山沱组磷矿层形成于第一次全球成磷期, 对其成因解释主要有“上升洋流”、“海洋磷循环”、“海底热水活动”及生物直接富集等^[27-29]。此外, 定量分析证实磷酸盐组分和化石含量有密切关系^[30]; 利用显微拉曼散射光谱、SEM 和 TEM 技术^[31], 发现陡山沱组磷质纹层内的蓝藻等分子参与介导磷质颗

收稿日期: 2015-11-02; 责任编辑: 赵庆

基金项目: 兰州大学甘肃省西部矿产资源重点实验室开放课题(编号: WCRMGS-2014-06)、内蒙古自治区高等学校科学研究项目(编号: NJZY14067)资助。

作者简介: 密文天(1982—), 男, 博士, 讲师, 现主要从事矿床地质研究工作。通信地址: 内蒙古呼和浩特新城区爱民街49号, 内蒙古工业大学矿业学院; 邮政编码: 010051; E-mail: miwentian1982@163.com

粒增生并快速磷化;细胞外聚合物(EPS)由蓝藻产生,它能促进颗粒生长并提供成核位点。在瓮安磷矿发现有最古老的处于分裂状态的动物胚胎化石及球形藻类(红藻、绿藻)及疑源类等磷酸盐化微体化石^[32]。在瓮安磷块岩中还发现了一定量的有机化合物^[33-34]。因此,可以从生物有机成矿作用的角度研究瓮安磷块岩的成因^[35-37]。本文以瓮安震旦系磷块岩为对象,拟从有机分子水平方面进行相关测试和分析,进而研究生物成磷作用。

1 测试方法

1.1 剖面特征及采样

震旦纪时,瓮安磷矿所在的黔中地区古地理上为碳酸盐台地边缘,属于潮下带至潮间带沉积环境;矿区地层受 SN 向大背斜控制,背斜中间被切断后,形成一南一北 2 个小背斜,即高坪背斜和白岩背斜;核部为板溪群清水江组,向外有震旦系及寒武系等出露(图 1)。

瓮安磷矿剖面共有 3 段:①下段,即下白云岩段和下磷矿段,南沱组冰碛岩下伏于白云岩段,以厚层白云岩为主,为 15~20 m,向上变化为下磷矿段,为

12~15 m,下磷矿段底部为泥质页岩和含磷块岩夹层的薄层白云岩,中上部磷块岩层中硅质成分增加;②夹层段,存在沉积间断面,由磷质白云岩夹有硅质磷块岩组成,顶部有硅质团块出现及喀斯特侵蚀面;③上段,即上磷矿段和条带状磷质白云岩段,向上过渡到灯影组。上磷矿段下部存在黑色磷块岩层,是较为低能的还原环境沉积产物,存在红藻、绿藻及疑源类等化石;上部为灰白色富磷层位,厚约 11 m,岩性主要为白云质磷块岩,常见磷质白云岩条带,可见硅质团块及小型交错层理,为高能水体环境下的产物,含有各种藻类及动物胚胎等化石^[30],也是采样层位。

1.2 分析项目及方法

本次研究工作,对所采白云质砂屑磷块岩样品的饱和烃分析,使用 Finnigan Voyager 色-质联用仪;氦气载体,采用 DB5-MS 毛细管色谱柱测试,35℃ 为初始温度,以 10℃/min 升至 120℃,以 3℃/min 升至 300℃,保持 30 min,最后用多离子和全扫描检测;单体碳同位素分析,采用同位素质谱 Delta XL Plus。测试准备:取浓缩的饱和烃溶液 0.5 ml,加入尿素的甲醇饱和溶液 2 ml,冰箱内搁置 3 日后取出;将尿素络合的正构烷烃沉淀物洗脱后,用正己烷提取 3 遍,用无水硫酸钠进行脱水,封闭后放入冰箱待测。测试单位为中国科学院广州地球化学研究所。

1.3 测试结果及其分析

测试结果证实,白云质砂屑磷块岩内的有机组分含有多种化合物,这些有机组分对解释磷矿的形成及判断沉积环境具有重要作用。

1.3.1 生物标志物组成

总离子流图所反映的白云质磷块岩的正构烷烃具有 $nC_{12} \sim nC_{37}$ 的较宽碳数分布特征, $nC_{16} \sim nC_{29}$ 含量较高(表 1,图 2),呈单峰型, nC_{19} 为主峰。低碳数作为主峰并显示较高含量,一般暗示菌藻类水生生物脂肪酸的输入;部分细菌(如分枝杆菌)或藻类也能合成 $nC_{27} \sim nC_{29}$ 长链脂肪酸及高碳数主峰,但无奇偶优势^[38]。 $nC_{21}^-/nC_{22}^+=0.85$,重烃组分含量较多,但排除有陆生高等植物输入。 $(C_{21}+C_{22})/(C_{28}+C_{29})=2.02$,OEP 值 ≈ 1 ,无奇偶优势,表明其生物母质为富含类脂化合物的藻类生物。由于水生细菌的正构烷烃主峰多以 $C_{17} \sim C_{20}$ 为主^[39],结合白云质磷块岩中含有大量菌藻类化石及其浅海相的沉积特征,表明饱和烃生物母质是以藻类和细菌为主的水生环境的低等浮游生物。

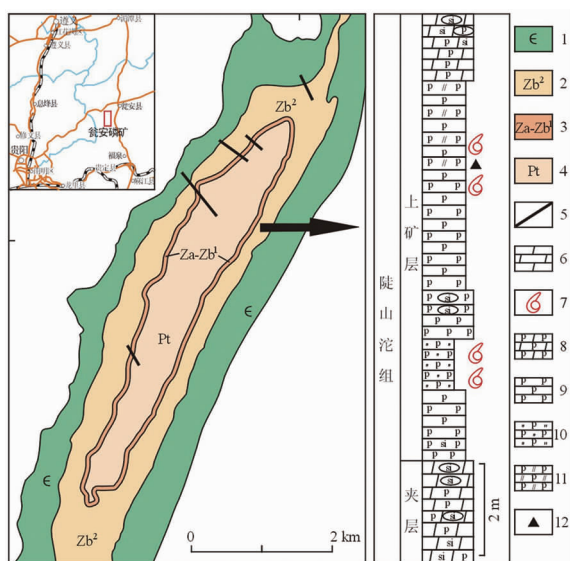


图 1 贵州瓮安磷矿区域地质图

Fig. 1 Regional geological map of the Weng'an phosphorite deposit, Guizhou Province

1. 寒武系; 2. 灯影组; 3. 南沱组与陡山沱组; 4. 板溪群;
5. 断层; 6. 白云岩; 7. 化石; 8. 磷质白云岩; 9. 磷块岩;
10. 碳质磷块岩; 11. 白云质磷块岩; 12. 采样位置

类异戊二烯烃可能与一些生物的蕃茄红素或绿色素的植醇基有关,结构稳定的植烷(Ph)和姥鲛烷(Pr)在样品中被检出有一定的含量(图2)。因光合作用的藻菌类的叶绿素能提供植醇,当处于还原环境时,植基侧链经氢化作用形成植烷;而处于氧化条件时,脱羧形成姥鲛烷。Volkman 发现^[40],Pr/Ph<1 暗示为还原环境,反之则为氧化环境。检测发现有机质抽提的样品植烷含量较高,显示白云质砂屑磷块岩形成于充氧的氧化沉积环境。此外,植烷和姥鲛烷主要由光合生物(如部分藻类和光合细菌等)中细胞膜或植基侧链转化提供并生成^[41],说明它们来自光合细菌合成的化合物,显示当时海洋中菌藻类光合作用的存在;瓮安同层位含磷沉积中,植烷+姥鲛烷可达 0.12×10^{-9} ^[42],植烷和姥鲛烷的存在,说明当时浅海透光带中光合作用十分强烈,这与发现的微体古生物化石及其它生标特征指示的母源相一致。

样品 m/z 191 质量色谱图(图3)显示,白云质砂屑磷块岩有机质的抽提物中含有的各类萜类化合

物丰度不一,长链三环萜烷被检出的种类较多,但其丰度不及五环三环萜烷高。三环萜烷的形成与某些原生动物细胞膜的关系密切^[43],在三环萜烷系列中,碳数为 C₂₁、C₂₂、C₂₄ 及 C₂₉ 等三环萜烷含量不低,可能与浅海相低等菌藻类的贡献有关^[44],可能源于磷矿地层中的各类菌藻类或动物化石。

藿烷的出现暗示有原核生物输入,五环三环萜烷源于古细菌中的藿细菌^[45]。图3显示,C₃₀藿烷含量很高并成为主峰;存在一定含量的 17 α (H)、21 β (H)-30-降藿烷(C₂₉)以及 Ts、Tm;其它藿烷系列如 C₃₁—C₃₅也有一定含量的长链藿烷,它们的出现可能和细菌藿四醇关系密切^[34]。藿烷系列的检出指示了低等生物的介入,主要是蓝绿藻及细菌,这与白云质磷块岩中赋存有多门类的菌藻类微体化石相符。

Ts/Tm 值不仅与镜质体反射率有关,还与沉积环境及有机质的特征有关^[46]。这里 Ts/Tm = 0.25,显示较为氧化的环境。因此,瓮安生物群化石存在于2种沉积环境:下部的黑色碳质磷块岩属于

表1 磷块岩正构烷烃和类异戊二烯烃特征

Table 1 Characteristics of n-alkane and isoprenoid parameters of phosphorite

样品编号	岩性	碳数范围	主峰碳数	OEP	nC ₂₁ /nC ₂₂ ⁺	Pr/Ph
WD19	白云质磷块岩	C ₁₂ —C ₃₇	C ₁₉	0.97	0.85	1.13

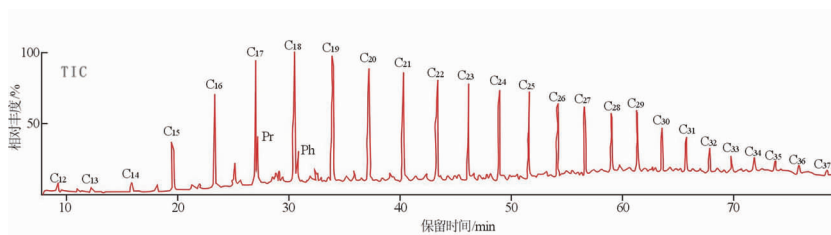


图2 样品 TIC 质量色谱图

Fig. 2 TIC of Gas chromatography-mass spectrometry of samples

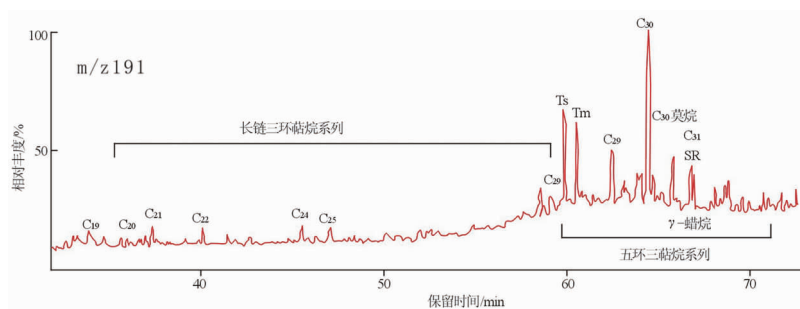


图3 样品 m/z 191 质量色谱图

Fig. 3 m/z 191 Gas chromatography-mass spectrometry of samples

较还原环境^[47],上部白云质磷块岩层则相反。在样品中检出伽马蜡烷,其属于非藿烷系列的萜类化合物,显示磷块岩形成于存在较咸水的分层水体的沉积环境。

甾烷源于自然界各种生物所含的甾族化合物,主要源于各种藻类、浮游动植物和其它高等植物等,其在低温条件下有一定的抗降解及稳定能力。样品的有机化合物成分中发现有不同含量的各类甾烷等(图 4)。规则甾烷在甾族化合物中占主导地位,其中 C₂₇ 规则甾烷含量最高,而 C₂₈ 规则甾烷含量最低,仅为总含量的 27%。C₂₈ 规则甾烷的出现可能与硅藻和沟鞭藻等微体浮游植物大规模生长密切相关,而这些微体浮游生物在震旦纪的古海洋中就可能古老的早期种属^[48-49],这里发现的 C₂₈ 规则甾烷表明,瓮安生物群中可能有某些浮游藻的前驱种属。疑源类和浮游生物能产生 C₂₇ 规则甾烷,而 C₂₉

规则甾烷多源于高等植物。通过分析蓝藻实验数据^[50],发现其 C₂₇ 规则甾烷含量高于 C₂₉ 规则甾烷。白云质磷块岩中,C₂₇ 规则甾烷占优势,可能是瓮安生物群中大量存在的蓝藻的贡献。瓮安生物群中报道的蓝藻化石已超 12 个,如丝状蓝藻及球状蓝藻^[51]。蓝藻在富磷生态环境中应属于初级生产者,对磷质有吸收富集作用。另外,重排甾烷也被检出。沉积物中自由氧能加快甾烯的酸性催化重排过程^[52],瓮安白云质磷块岩形成于氧化的沉积环境,这也许是重排甾烷出现的重要条件。

1.3.2 单体碳同位素特征

相同或近似的正构烷烃能在不同生命体出现,这种混合输入导致区分困难。单体碳同位素构成很少受后期改造的干扰,其组成主要受生物来源及生命活动过程的影响^[53],能更准确反映生物母源特征及其它特征。

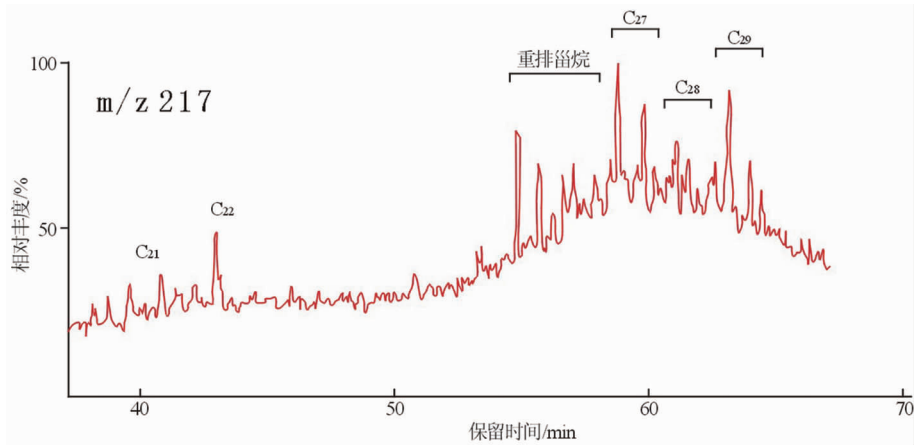


图 4 样品 m/z 217 质量色谱图

Fig. 4 m/z 217 Gas chromatography-mass spectrometry of samples

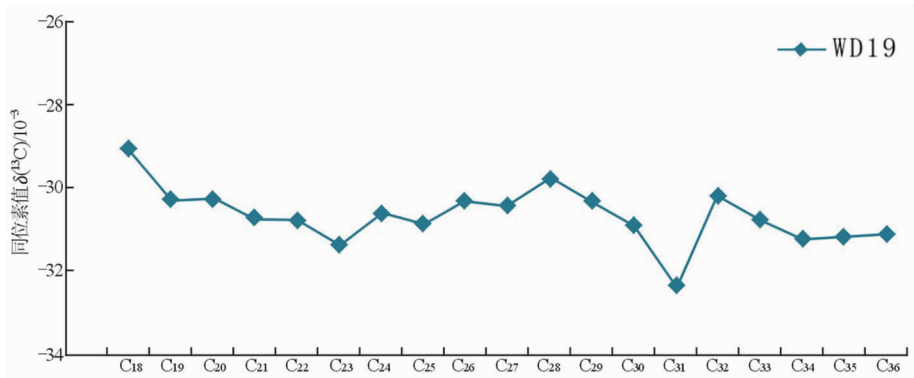


图 5 样品(样号 WD19)单体正烷烃碳同位素变化曲线

Fig. 5 C isotope variation curve of single n-alkanes of sample

表2 瓮安白云质磷块岩单体正构烷烃碳同位素值

Table 2 C isotopic analysis of Single n-alkanes of phosphorite sample

碳数	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇
$\delta(^{13}\text{C})/10^{-3}$	-29.07	-30.29	-30.25	-30.76	-30.78	-31.39	-30.63	-30.86	-30.32	-30.44
碳数	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅	C ₃₆	
$\delta(^{13}\text{C})/10^{-3}$	-29.79	-30.35	-30.91	-32.39	-30.20	-30.77	-31.23	-31.19	-31.13	

WD19 样品的单体正构烷烃碳同位素的最高值与最低值相差 3.32×10^{-3} (图 5)。中等碳数(C₂₁—C₂₆)的 $\delta(^{13}\text{C})$ 平均值为 -30.79×10^{-3} , 而高等碳数(C₂₇—C₃₄)的 $\delta(^{13}\text{C})$ 平均值 -30.75×10^{-3} , 非常接近, 且偶碳与奇碳之间的 $\delta(^{13}\text{C})$ 值也接近(表 2), 暗示高、中碳数的正构烷烃母质来源种类简单且十分相同。研究发现, 藻类的碳源来自水中的 CO₂, 较富集 ¹³C; Lichtfouse 在沉积物正构烷烃中测得其 $\delta(^{13}\text{C}) = -30.5 \times 10^{-3}$, 认为该值源于藻类贡献^[54-55]; 异养细菌 $\delta(^{13}\text{C})$ 为 -30×10^{-3} ^[56], 这与本实验值(-30.67×10^{-3})接近, 说明磷块岩内有机质母质来源与菌藻类关系密切。样品单体碳同位素特征反映了母源的输入为单一的低等水生生物。

3 结论

(1) 经色谱-质谱分析, 瓮安白云质磷块岩样品中包含的有机组分被检测出一系列的生物标志物, 其有机地球化学特征总体上反映了白云质磷块岩内存在的有机化合物为陡山沱期古海洋中的多种藻类及输入的古细菌, 由此说明南沱冰期后, 以瓮安生物群为代表的古海洋生物复苏、繁荣事件与黔中地区震旦纪磷块岩沉积紧密关联, 说明震旦纪陡山沱期的菌藻类微生物在该区磷矿形成过程中起了一定作用。

(2) 与瓮安磷矿内的碳质磷块岩相比, 白云质磷块岩形成于更氧化的沉积环境, 由此可能导致重排甾烷有一定的含量; C₂₈ 规则甾烷的存在, 可能暗示瓮安藻类生物化石群中有某些浮游藻的前驱种属; 白云质砂屑磷块岩样品的单体碳同位素值在 -30×10^{-3} 左右的极小范围内波动, 为生物母质输入种类较少所致, 暗示南沱冰期后古海洋内菌藻类水生生物生产率虽有提高, 但种类单一。

参考文献:

[1] Baturin G N. The origin of marine phosphorites[J]. International Geology Review, 1989, 31(4): 327-342.

[2] 叶连俊, 陈其英. 沉积矿床多因素多阶段成矿论[J]. 地质科学, 1989 (2): 109-127.

[3] Cook P J, Shergold J H. Phosphorus, Phosphorites and Skeletal evolution at the Precambrian-cambrian Boundary[J]. Nature, 1984, 308: 231-236.

[4] O'Brien G W, Harris J R, Milnes A R, et al. Bacterial origin of East Australian continental margin phosphorites[J]. Nature, 1981, 294: 442-444.

[5] Jørgensen B B. Mineralization of organic matter in the sea bed—the role of sulphate reduction[J]. Nature, 1982, 296: 643-645.

[6] Mach D L, Ramirez A, Holland H D. Organic phosphorus and carbon in marine sediments[J]. American Journal of science, 1987, 278: 429-441.

[7] Schulz H N, Schulz H D. Large sulfur bacteria and the formation of phosphorite[J]. Science, 2005, 307: 416-418.

[8] 刘志礼, 刘雪娟, 李朋富. 藻类及其有机质的成矿作用试验[J]. 沉积学报, 1999, 17(1): 9-18.

[9] 吴朝东, 陈其英. 湘西磷块岩的岩石地球化学特征及成因[J]. 地质科学, 1999, 34(2): 213-222.

[10] 陈其英, 陈孟莪, 李菊英. 沉积磷灰石形成中的生物有机质因素[J]. 地质科学, 2000, 35(3): 316-324.

[11] Cosmidis J, Benzerara K, Gheerbrant E, et al. Nanometer-scale characterization of exceptionally preserved bacterial fossils in Paleocene phosphorites from Ouled Abdoun (Morocco) [J]. Geobiology, 2013, 11: 139-153.

[12] Jones D, Flood B, Bailey J. Microbial phosphate release from marine sediments: transcriptomics and geochemistry [J]. Mineralogical Magazine, 2013, 77: 1405.

[13] Arning E T, Birgel D, Schulz-Vogt H N, et al. Lipid biomarker patterns of phosphogenic sediments from upwelling regions[J]. Geomicrobiology Journal, 2008, 25(2): 69-82.

[14] Baturin G N, Titov A T. Biomorphic formations in recent phosphorites[J]. Oceanology, 2006, 46(5): 711-715.

[15] Brock J, Schulz-Vogt H N. Sulfide induces phosphate release from polyphosphate in cultures of a marine Beggiatoa strain [J]. ISME J, 2011, 5(3): 497-506.

[16] LaVigne M, Matthews K A, Grottole A G, et al. Coral skeleton P/Ca proxy for seawater phosphate: Multi-colony calibration with a contemporaneous seawater phosphate record [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010 (74): 1282-1293.

[17] Anagnostou E, Sherrell R M, Gagnon A. Seawater nutrient and carbonate ion concentrations recorded as P/Ca, Ba/Ca, and U/Ca in the deep-sea coral Desmophyllum dianthus[J].

- Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011(75): 2529–2543.
- [18] Arning E T, Birgel D. Bacterial formation of phosphatic laminites off Peru[J]. *Geobiology*, 2009(7): 295–307.
- [19] Benitez-Nelson C R. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems[J]. *Earth-Science Reviews*, 2000(51): 109–135.
- [20] Froelich P, Arthur M, Burnett W, et al. Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphorite precipitation[J]. *Marine Geology*, 1988(80): 309–343.
- [21] Filippelli G M. The global phosphorus cycle: past, present, and future[J]. *Elements*, 2008(4): 89–95.
- [22] Filippelli G M. Phosphate rock formation and marine phosphorus geochemistry: the deep time perspective[J]. *Chemosphere*, 2011(84): 759–766.
- [23] Meybeck M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world river[J]. *American Journal of science*, 1982(282): 401–450.
- [24] 陈永权, 蒋少涌, 凌洪飞, 等. 华南寒武纪海洋中沉积矿床及其古环境[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(1): 79–84.
- [25] Ingall E D, Jahnke R. Influence of water-column anoxia on the elemental fractionation of carbon and phosphorus during sediment diagenesis[J]. *Marine Geology*, 1997(139): 219–229.
- [26] Shen Y, Schidlowski M, Chu X. Biogeochemical approach to understanding phosphogenic events of the terminal Proterozoic to Cambrian [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2000(158): 99–108.
- [27] 郭庆军, 杨卫东, 刘丛强, 等. 贵州瓮安生物群和磷矿形成的沉积地球化学研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(3): 202–208.
- [28] 牟南, 吴朝东. 上扬子地区震旦-寒武纪磷块岩岩石学特征及成因分析[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2005, 41(4): 551–562.
- [29] 陈其英. 中国东部主要成矿时代磷块岩的组成[J]. *沉积学报*, 1987, 5(3): 135–147.
- [30] 殷宗军, 朱茂炎. 贵州埃迪卡拉纪瓮安生物群化石含量统计分析[J]. *古生物学报*, 2008, 47(4): 477–487.
- [31] She, Paul Strother, Gregory McMahon, et al. Terminal Proterozoic cyanobacterial blooms and phosphogenesis documented by the Doushantuo granular phosphorites I: In situ micro-analysis of textures and composition[J]. *Precambrian Research*, 2013(235): 20–35.
- [32] Xiao S, Zhang Y, Knoll A H. Three-dimensional preservation of algae and animal embryos in a Neoproterozoic phosphorite[J]. *Nature*, 1998(391): 553–558.
- [33] Wang T G, Li M J, Wang C J, et al. Organic molecular evidence in the Late Neoproterozoic Tillites for a palaeo-oceanic environment during the snowball Earth era in the Yangtze region, southern China[J]. *Precambrian Research*, 2008(162): 317–326.
- [34] 殷纯赓, 张昀, 姜乃煌. 贵州瓮安新元古代陡山沱组磷块岩中的有机化合物[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 1999, 35(4): 509–517.
- [35] Goldammer T, Brüchert V, Ferdelman T G, et al. Microbial sequestration of phosphorus in anoxic upwelling sediments[J]. *Nature Geoscience*, 2010(3): 557–561.
- [36] F? lmi, K. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits [J]. *Earth-Science Reviews*, 1996(40): 55–124.
- [37] Benmore R A, Coleman H L, McArthur J M. Carbon and sulfur isotopes in phosphorites: evidence of origin [J]. *Nature*, 1983, 302(5908): 516–518.
- [38] 程克明, 王铁冠, 钟宁宁. 烃源岩地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 17–103.
- [39] Han J C Y. Chemical studies of terrestrial and extraterrestrial life[D]. Berkeley, California. U. S. A: University of California, 1970: 1–20.
- [40] Volkman J K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 9(3): 83–99.
- [41] Peters K E, Moldowan J M. The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments [M]. Beijing: Petroleum Industry Publishing House, 1995: 1–194.
- [42] 李美俊, 王铁冠. 扬子区新元古代“雪球”时期古环境的分子地球化学证据[J]. *地质学报*, 2007, 81(2): 220–229.
- [43] 徐冠军, 张大江, 王培荣. 用沥青质中生物标志化合物判识生物降解油的油源[J]. *科学通报*, 2003, 48(4): 400–404.
- [44] Philp R P. Biological markers in fossil fuel production [J]. *Mass Spectrometry*, 1985(4): 1–54.
- [45] Ourisson G, Rohmer M, Poralla K. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates[J]. *Annual review of microbiology*, 1987(41): 301–333.
- [46] Moldowan J M, Sundararaman P, Schoell M. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and or source input in the lower Toarcian of SW-Germany[J]. *Organic Geochemistry*, 1986(10): 915–926.
- [47] Dornbos S Q, Bottjer D J, Chen J Y, et al. Environmental Controls on the Taphonomy of phosphatized animals and animal embryos from the Neoproterozoic Doushantuo formation, southwest China[J]. *Palaos*, 2006(21): 3–14.
- [48] 张水昌, Moldowan J M, Li Maowen, 等. 分子化石在寒武-前寒武纪地层中的异常分布及其生物学意义[J]. *中国科学: D辑*, 2001, 31(4): 299–304.
- [49] Grantham P J, Wakefield L L. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time[J]. *Organic geochemistry*, 1988(12): 61–73.
- [50] 吴庆余, 殷实, 盛国英, 等. 不同模拟条件下蓝藻甾烷化合物的分布及其对比[J]. *中国科学: B辑*, 1992, 22(8): 883–888.
- [51] 袁训来, 周传明. 贵州瓮安磷矿新元古代微体生物化石[J].

- 江苏地质, 1999, 23(4): 202–211.
- [52] Moldowan J M, Fago F J. Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985(50): 343–351.
- [53] Hayes J M, Freeman K H, Popp B N. Compound-specific isotopic analysis: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes[J]. *Organic Geochemistry*, 1990(16): 1115–1128.
- [54] Lichtfouse E, Derenne S, Mariotti A. Possible algal origin of long chain odd n-alkanes in immature sediment s as revealed by distributions and carbon isotope ratios[J]. *Organic Geochemistry*, 1994(22): 1023–1027.
- [55] 郑艳红, 程鹏, 周卫建. 正构烷烃及单体碳同位素的古植被与古气候意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(1): 99–104.
- [56] Collister J W. Partial resolution of sources of n-alkanes in the saline portion of the parachute Creek Member, Green River Formation Piceance Creek Basin, Colorado[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(6/7): 645–659.

The Sinian biomineralization of phosphorites in Weng'an area, Guizhou

MI Wentian^{1,2}

(1. School of Mines, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010059, China;

2. Key Laboratory of Western China's Mineral Resources of Gansu Province,

Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Biological accumulation of phosphorus was an important factor for formation of phosphorite. The large marine phosphorite deposits are closely related to the biomineralization. In the central Guizhou province occur thick Sinian phosphorite layers which may deposited by stimulation of recovery and flourishing of the Sinian biota. Organic material is extracted from the Sinian P-rich strata in Weng'an area and analyzed it to molecular scale with biomarker technique. Result shows that the hydrocarbons fractions contained n-alkanes, terpanes, steranes and so on implying that the sources of the organic matters in phosphorite came from algae and bacteria. $\delta(^{13}\text{C})$ value variation curve of n-alkanes indicates that species of medium-low organism in the post Nantuo glacial epoch ocean is unitary.

Key Words: Doushantuo Formation; dolomitic phosphorite; organic geochemistry; bio-metallogeny Weng'an in Guizhou